This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

2002-309118

[Problem]

A novel phthalocyanine compound, and a colored composition applied to an ink for inkjet recording and an inkjet recording method both of which form images provided with an excellent color hue and enhanced fastnesses to light and ozone gas, an ink sheet for thermal recording, a color toner for electrophotographic use, and a color filter for an image-capturing device are provided. Further, a method of enhancing the image durability against an oxidative environment such as an ozone-containing atmosphere is presented.

[Means for Resolution]

The phthalocyanine compound which is represented by general formula 1 and in which the absorption of the molecular associate is stronger than the absorption of the monomer, and a colored composition containing the compound.

$$R_{1}$$
 R_{2}
 R_{3}
 R_{4}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{5}

 $(R_1 \text{ to } R_8 \text{ each represent hydrogen or halogen, } W_1 \text{ to } W_4$ each represent one of R_1 to R_8 , a sulfonylsulfamoyl group or an acyl sulfamoyl group, and at least one of W_1 to W_4 is a group having at least one electron attracting group with a Hammet's

substituent constant of 0.20 or more and at least one ionic hydrophilic group.)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-309118 (P2002-309118A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 9 B 47/20		C 0 9 B 47/20	2 C 0 5 6
B41J 2/01		B41M 5/00	E 2H025
B41M 5/00		C 0 9 D 11/00	2 H O 8 6
C 0 9 D 11/00		G03F 7/004	505 4J039
G03F 7/004	505	B41J 3/04	101Y
		審查請求 未請求	請求項の数7 OL (全 42 頁)
(21)出願番号	特顧2001-117350(P2001-117350)	(71)出願人 00000520	1
		富士写真	フイルム株式会社
(22)出顧日	平成13年4月16日(2001.4.16)	神奈川県	南足柄市中沼210番地
		(72)発明者 立石 桂	_
		神奈川県	南足柄市中沼210番地 富士写真
		フイルム	株式会社内
	•	(72)発明者 野呂 正	樹
		神奈川県	南足柄市中昭210番地 富士写真
		フイルム	株式会社内
	•	(74)代理人 10010564	7
		弁理士	小栗 昌平 (外4名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン化合物を含む着色組成物、インクジェット用インク、インクジェット記録方法及 びオゾンガス褪色耐性の改良方法

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 新規なフタロシアニン化合物、並びに色相に優れ光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を与えるインクジェット用インク及びインクジェット記録方法、さらに感熱記録用インクシート、電子写真用のカラートナー、撮像素子用カラーフィルターに適用する着色組成物を提供する。またオゾン雰囲気など酸化環境に対する画像の耐性強化方法を提示する。

【解決手段】分光吸収曲線上の会合体吸収が単量体吸収 よりも強い一般式1のフタロシアニン化合物、およびこ れを含有する着色組成物。

 $(R_1 \sim R_8$ は水素又はハロゲンなどを、 $W_1 \sim W_4$ は $R_1 \sim R_8$ 又はスルホニルスルファモイル基あるいはアシルスルファモイル基を表わし、 $W_1 \sim W_4$ の1つ以上はハメットの置換基定数が0.20以上の電子吸引性基と1個以上のイオン性親水性基を有する基である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液の分光吸収曲線における660n mから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、6 00nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度 a との吸光度比b/aが1未満であって、かつ下記一般式 (1) で表される水溶性フタロシアニン化合物を含有す ることを特徴とする着色組成物。

【化1】

一般式(1)

$$\{W_3\}_{\Pi} \xrightarrow{R_0} \begin{bmatrix} (W_4)_{\Pi} \\ N \end{bmatrix} \xrightarrow{R_1} \begin{bmatrix} (W_1)_{\Pi} \\ N \end{bmatrix} \xrightarrow{R_0} \begin{bmatrix} (W_2)_{\Pi} \\ N \end{bmatrix} \xrightarrow{R_0} \begin{bmatrix} (W_2)_{\Pi} \\ N \end{bmatrix}$$

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル 基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、 アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、 ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、 ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ 基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、 スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル 基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環 オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキ シ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、 ア '--ルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ 環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、またはアシ ル基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、上記R₁、 R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈がそれぞれ表 す各基あるいはスルホニルスルファモイル基又はアシル 40 スルファモイル基を表し、各々はさらに置換基を有して いてもよい。但し、W1、W2、W3、W4の少なくとも1 つは、ハメットの置換基定数 σ p 値が 0. 2 0 以上の電 子吸引性基であり、且つ、W₁、W₂、W₃、W₄の少なく とも主つは、それ自体がイオン性親ホ性基であるか、又 はイオン性親水性基を置換基として有する。I、m、 n、pは、1または2の整数を表す。Mは、水素原子、 金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン 化物を表す。)

化合物の酸化電位が、1.0eV(vsSCE)よりも 貴であるフタロシアニン化合物である請求項1に記載の 着色組成物。

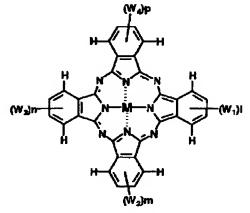
【請求項3】 一般式(1) で表されるフタロシアニン 化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン 化合物である請求項1又は2に記載の着色組成物。

【化2】

10

20

一般式(II)



(式 (II) 中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に ハメットの置換基定数 σ p 値が 0. 2 0 以上の電子吸引 性基を表す。但し、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1 つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイオ ン性親水性基を置換基として有する。I、m、n、p及 びMは、それぞれ前記一般式(I)における1、m、 n、p及びMと同義である。)

【請求項4】 一般式(II)で表されるフタロシアニン 30 化合物が、下記一般式 (III) で表されるフタロシアニ ン化合物である請求項1~3のいずれかに記載の着色組 成物。

【化3】

一般式(川)

(式 (III) 中、W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立 【請求項2】 一般式(Ⅰ)で表されるフタロシアニン 50 に、-SO-2及び/または-SO₂-2及び/または

 $-SO_2NY_1Y_2及び/または-SO_2NY_3SO_2Y_2及$ び/または-SO₂NY₃COY₂を表す。 Zはそれぞれ 独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは 無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアル ケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換も しくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテ ロ環基を表す。Y」はそれぞれ独立に、水素原子、置換 もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシ クロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、 置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置 10 換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表 し、Yzはそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアル キル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換 もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換の アラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換 もしくは無置換のヘテロ環基を表す。Yaはそれぞれ独 立に、水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、置 換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル 基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは 20 無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基 を表す。 I、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式 (II) における I、m、n、p及びMと同義である。但 し、一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物 は、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個以上 有する。)

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の着色組 成物を含有することを特徴とするインクジェット用イン ク。

【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する 30 インク受像層を有する受像材料上に、請求項5に記載の インクジェット用インクを用いて画像形成することを特 徴とするインクジェット記録方法。

【請求項7】 請求項5に記載のインクジェット用イン クを用いて画像を形成することを特徴とする画像記録物 のオゾンガス褪色耐性の改良方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、フタロシアニン化 合物を含む組成物、特にシアン色インクジェット記録用 40 に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カ 水溶性インク、インクジェット記録方法並びインクジェ ット記録の利用による画像記録物のオゾンガス褪色耐性 の改良方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラ 一画像を形成するための材料が主流であり、具体的に は、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記 録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀 感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されて いる。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子におい

て、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、カラー画像を 記録・再現するためにカラーフィルターが使用されてい る。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターで は、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわ ゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔 料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来 る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件 に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強 く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価 であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少 ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速 に普及し、更に発展しつつある。 インクジェット記録 方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス 方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマ ンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧 力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に 気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用い た方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方 式がある。また、インクジェット用インクとしては、水 性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インク が用いられる。

【0004】このようなインクジェット用インクに用い られる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分 散性が良好なこと、髙濃度記録が可能であること、色相 が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(NO x、オゾン等の酸化性ガスの他SOxなど)に対して堅 牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れているこ と、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、イ ンクとしての保存性に優れていること、毒性がないこ と、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが 要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光、湿 度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の 白色無機顔料粒子を含有するインク受容され有する受像 材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガ スに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0006】電子写真方式を利用したカラーコピア、カ ラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中 ラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域 を実現出来る吸収特性、特にOverhead Pro jector (以下OHP) で使用される際に問題とな る高い透過性(透明性)、及び使用される環境条件下に おける各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒 子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、 同62-255956号及び特開平6-118715号 に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れ るが、不溶性であるため凝集しやすく、着色層の透明性 50 の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を

着色材として使用したトナーが特開平3-276161 号、同7-209912号、同8-123085号に開 示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、 色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

5

【0007】感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化 が可能なこと、操作や保守が容易であること、更にラン ニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転 写記録で使用される色素に要求される性能として、好ま しい色再現域を実現出来る吸収特性、熱転写性と転写後 の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性 10 特開平3-122171号、特開平3-200883 が挙げられるが、従来知られていた色素ではこれらの性 能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性 を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に 添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感 熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-239 8号等で提案されているが、形成されるキレート色素の 吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用する ことによる環境上の問題もある。

【0008】カラーフィルタは高い透明性が必要とされ が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジスト をパターン露光、現像することによりパターンを形成 し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィル 夕色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタ を製造することができる。染色法の他にも米国特許4,80 8,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジ ストを用いる方法によってもカラーフィルターを製造す ることができる。これらの方法は、染料を使用するため に透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れてい るが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れ、 かつ透明性の高い色素が望まれていた。一方、染料の代 わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が 広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは 染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0009】上記の各用途で使用する色素には、共通し て次のような性質を具備している必要がある。即ち、色 再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環 境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿 性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫 酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光 40 号、WO 99/50363号、WO 99/6733 計数が大きいこと等である。

【0010】これまでシアン色素としては、殆どの場 合、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン化合物が使 用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては充 分な堅牢性を有していないので改良が望まれている。

【0011】インクジェット用インクに用いられるシア ンの色素骨格としてはフタロシアニンやトリフェニルメ タンの構造が代表的である。

【0012】最も広範囲に報告され、利用されている代 表的なフタロシアニン化合物としては、以下の◐~⑥で 50 【0019】ところで、現在一般に広く用いられている

分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

【0013】 ②Direct Blue 86又はDi rect Blue 199のような銅フタロシアニン 化合物[例えば、Cu-Pc-(SO3Na)m:m=1~4 の混合物](以下, Pcはフタロシアニン骨格を意味す る)。

【0014】②特開昭62-190273号、特開昭6 3-28690号、特開昭63-306075号、特開 昭63-306076号、特開平2-131983号、 号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニ ン色素[例えば、Cu-Pc-(SO₃Na)_m(SO₂NH 2) n:m+n=1~4の混合物]

【0015】3特開昭63-210175号、特開昭6 3-37176号、特開昭63-304071号、特開 平5-171085号、WO 00/08102号等に 記載のフタロシアニン試いそ[例えば、Cu-Pc-(C O_2H)_m (CONR₁R₂)_n: m+n=0~4の数]

【0016】④特開昭59-30874号、特開平1-るために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法 20 126381号、特開平1-190770号、特開平6 -16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-1 13745号、特開平8-310116号、特開平10 -140063号、特開平10-298463号、特開 平11-29729号、特開平11-320921号、 EP173476A2号、EP468649A1号、E P559309A2号、EP596383A1号、DE 3411476号、US6086955号、WO 99 /13009号、GB2341868A号等に記載のフ 30 タロシアニン色素[例えば、Cu-Pc-(SO₃H) $_{m}$ (SO₂NR₁R₂) $_{n}$: $m+n=0\sim4$ の数、且つ、m

> 【0017】⑤特開昭60-208365号、特開昭6 1-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10 -130517号、特開平11-72614号、特表平 11-515047号、特表平11-515048号、 EP196901A2号、WO 95/29208号、 WO 98/49239号、WO 98/49240 4号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc $-(SO_3H)_1(SO_2NH_2)_m(SO_2NR_1R_2)_n: 1$ +m+n=0~~4~の数]

≠0]

【0018】⑥特開昭59-22967号、特開昭61 -185576号、特開平1-95093号、特開平3 -195783号、EP649881A1号、WO 0 0/08101号、WO 00/08103号等に記載 のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc-(SO2NR $_{1}R_{2}$) $_{n}: n=1\sim50$ 数]

Direct Blue 86又はDirect Bl ue 199に代表されるフタロシアニン色素について は、一般に知られているマゼンタ色素やイエロー色素に 比べ耐光性に優れるという特徴がある。

【0020】しかしながら、フタロシアニン色素は酸性 条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには 不適当である。そのためこれらの色素をシアンインクと して用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用す るのが最も適している。しかしながら、インクが中性か 合印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0021】さらに、昨今環境問題として取りあげられ ることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによ ってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も 低下してしまう。

【0022】一方、トリフェニルメタン染料(又は顔料) については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガ ス性等において非常に劣る。

【0023】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示 物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝され 20 る場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢 性および環境中の活性ガス(NOx、オゾン等の酸化性 ガスの他SOxなど) 堅牢性に優れた色素及びインク組 成物がますます強く望まれるようになっている。

【0024】しかしながら、これらの要求を高いレベル で満たすシアン色素(例えば、フタロシアニン色素)及 びシアンインクの開発は困難を伴なうことであって、い まだに要請を満たす色素及びインクは得られていない状 況にある。

【0025】これまで、オゾンガス褪色耐性を付与した 30 フタロシアニン色素としては、特開平3-103484 号、特開平4-39365号、特開2000-3030 09号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸 化性ガスに対する堅牢性を両立させるには至っていない のが現状であり、シアンインクで、まだ市場の要求を充 分に満足する製品を提供するには至っていない。

[0026]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来に おける問題を解決し、以下の目的を達成することを課題 とする。即ち、本発明の目的は、(1)色の色素として 40 色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度お よび環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新 規な着色組成物を提供すること、(2)とりわけ、上記 (1) に記載の特性を有し、かつ、イングジェットなど の印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシー ト、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディス プレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィル ターなどの各種着色組成物を提供すること、(3)特 に、該フタロシアニン化合物誘導体の使用により良好な

に対して堅牢性の高い画像を形成することができる、イ ンクジェット用インク及びインクジェット記録方法を提 供すること、及び(4)上記のインクジェット記録方法 を利用することによって、画像記録物のオゾンガス褪色 耐性を向上させる画像堅牢化方法を提供することを目的 とする。

[0027]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色 相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高 らアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場 10 いフタロシアニン誘導体を詳細に検討したところ、従来 知られていない(1)特定の吸収特性、(2)特定の酸化電 位、(3)特定の色素構造(特定の置換基種を特定の置換 位置に特定の置換基数導入)を有する下記一般式(I) とくに一般式(II),中でも一般式(III)で表されるフタ ロシアニン化合物により、上記課題を解決できることを 見出し、この新規な知見をもとに、本発明を完成するに 至った。すなわち、上記の本発明の課題は、下記の手段 によって達せられる。

> 【0028】1. 水溶液の分光吸収曲線における660 nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度bと、 600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸光度 aとの吸光度比b/aが1未満であって、かつ下記一般 式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物を含有 することを特徴とする着色組成物。

[0029]

【化4】

一般式(1)

$$(W_3)n \longrightarrow R_0$$

【0030】一般式(I)中、R1、R2、R3、R4、 R₅、R₆、R₇、及びR₈はそれぞれ独立に、水素原子、 ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケ ニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シア ノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキル アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド 基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルア ミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ カルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル 色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガス 50 菇、スルファモイル菇、スルホニル菇、アルコキシカル 10

[0036]

成物。

一般式(川)

ボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリール オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ

基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホス ホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換基 を有していてもよい。W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ 独立に、上記R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及 びRsがそれぞれ表す各基あるいはスルホニルスルファ モイル基又はアシルスルファモイル基を表し、各々はさ らに置換基を有していてもよい。但し、W1、W2、 W₃、W₄の少なくとも1つは、ハメットの置換基定数σ p値が0.20以上の電子吸引性基であり、且つ、

 W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の少なくとも1つは、それ自体がイ オン性親水性基であるか、又はイオン性親水性基を置換 基として有する。 l、m、n、pは、1または2の整数 を表す。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、 水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【0031】2. 一般式 (I) で表されるフタロシアニ ン化合物の酸化電位が、1. 0 e V (v s S C E) より の着色組成物。

【0032】3. 一般式 (I) で表されるフタロシアニ ン化合物が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニ ン化合物である上記1又は2に記載の着色組成物。

[0033] 【化5】

─般式(||)

【0034】一般式 (II) 中、W1、W2、W3、W4は、 それぞれ独立にハメットの置換基定数σp値が0.20 以上の電子吸引性基を表す。但し、W1、W2、W3、W4 の少なくとも1つは、それ自体がイオン性親水性基であ るか、又はイオン性親水性基を置換基として有する。 l、m、n、p及びMは、それぞれ前記一般式(I)に おけるI、m、n、p及びMと同義である。

【0035】4. 一般式(11) で表されるフタロシアニ ン化合物が、下記一般式(III)で表されるフタロシア ニン化合物である上記1~3のいずれかに記載の着色組 50 nmに至る吸収帯内の最大吸光度aとの吸光度比b/a

【0037】一般式 (III) 中、W1、W2、W3、W も貴であるフタロシアニン化合物である請求項1に記載 20 4は、それぞれ独立に、-SO-Z及び/または-SO2 -Z及び/または-SO₂NY₁Y₂及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂及び/または-SO₂NY₃COY₂を表 す。Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル 基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もし くは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラ ルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もし くは無置換のヘテロ環基を表す。Yıはそれぞれ独立 に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換 もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置 30 換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル 基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無 置換のヘテロ環基を表し、Yzはそれぞれ独立に、置換 もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシ クロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、 置換もしくは無置換のアラニキル基、置換もしくは無置 換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表 す。Y₃はそれぞれ独立に、水素原子、リチウム、ナト リウム、カリウム、置換もしくは無置換のアルキル基、 置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは 40 無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキ ル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは 無置換のヘテロ環基を表す。l、m、n、p及びMは、 それぞれ前記一般式(II)における1、m、n、p及び Mと同義である。但し、一般式(III)で表されるフタ ロシアニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少 なくとも4個以上有する。

> 【0038】5. 水溶性フタロシアニン化合物が、水溶 液の分光吸収曲線における660mmから680mmに 至る吸収帯内の最大吸光度 b と、600 n m から640

10

が O. 8未満であって、かつ一般式 (III) で表される 水溶性フタロシアニン化合物であることを特徴とする上 記4に記載の着色組成物。

【0039】6. 一般式 (III) で表されるフタロシア ニン化合物において、フタロシアニン化合物の酸化電位 が、1.1eV(vsSCE)よりも貴であるフタロシ アニン化合物であることを特徴とする上記4又は5に記 載の着色組成物。

【0040】7. 上記1~6項のいずれかに記載の着色 組成物を含有することを特徴とするインクジェット用イ 10 ンク。

【0041】8. 一般式 (III) で表されるフタロシア ニン化合物において、イオン性親水性基が、カルボキシ ル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスル ファモイル基およびアシルスルファモイル基から選択さ れる基であることを特徴とする上記7に記載のインクジ ェット用インク。

【0042】9. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有す るインク受像層を有する受像材料上に、上記7又は8に 記載のインクジェット用インクを用いて画像形成するこ 20 とを特徴とするインクジェット記録方法。

【0043】10. 上記7又は8のいずれかに記載のイ ンクジェット用インクを用いて画像を形成することを特 徴とする画像記録物のオゾンガス褪色耐性の改良方法。 [0044]

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明 する。本発明における着色組成物は、染料や顔料などの 色材を含有する組成物を意味し特に画像形成に好適に使 用できる。

【0045】[フタロシアニン化合物]本発明に用いるフ 30 タロシアニン化合物は、水溶液の分光吸収曲線における 660nmから680nmに至る吸収帯内の最大吸光度 bと、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大 吸光度aとの吸光度比b/aが1未満であって、かつー 般式(I)で表される水溶性フタロシアニン化合物であ る。本明細書においては、吸光度比は下記の条件のもと で得られる吸光度比を指している。すなわち、JIS Z812 0-86の定義に準拠する分光光度計によって、測定温度を 15~30℃の範囲から選択し、測定セル長10mmと し、本発明のフタロシアニン化合物を一定量(分子量に 40 換算) 秤量して、蒸留水で希釈して目的吸光度内(吸光 度a及び吸光度bのいずれか大きい値が0.8~1.0 の範囲内) に入るように希釈して分光吸収曲線を求め、 求めた分光吸収曲線の660nmから680nmに至る 吸収帯内の最大吸光度bと、600nm~640nmに 至る吸収帯内の最大吸光度 a との比 b / a をもって吸光 度比としている。

【0046】図1は、上記の吸光度比の求め方を示した 説明図である。図1の縦軸は吸光度(ABS)を、また

ン化合物水溶液の分光吸収曲線は、上記分光光度計、測 定セル長、pHの条件のもとで、660nmから680 nmにおける最大吸光度bが1.0(0.8~1.0で あればよい) になるように蒸留水で希釈して測定されて おり、このときの600nm~640nmにおける最大 吸光度aを読みとって本発明で規定した条件下での吸光 度比b/aが容易に求められる。なお、水溶液の調製や 希釈に用いる上記の蒸留水としてはpHが5~8内にあ る蒸留水を用いるものとする。

【0047】この吸光度比 b / a の値が 1 未満の水溶性 フタロシアニン化合物であれば着色剤としての形成画像 の堅牢性(特に、光堅牢性及びオゾンガス堅牢性)が良 好な特性を有しているが、吸光度比 b / a の値が 0.8 未満であることが好ましく、0.6以下であることが特 に好ましい。

【0048】本発明では、酸化電位が1. OV (vs SC E) よりも貴である一般式(I) で表される水溶性フタ ロシアニン化合物が用いられる。酸化電位は貴であるほ ど好ましく、酸化電位が1.1V(vs SCE) よりも貴で あるものがより好ましく、1. 2V (vs SCE) より貴で あるものが最も好ましい。

【0049】酸化電位の値(Eox)は当業者が容易に測 定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著"New Instrumental Methods in Ele ctrochemistry" (1954年, Interscience Publishe rs社刊) やA. J. Bard他著"Electrochemical Me thods" (1980年、John Wiley & Sons社刊)、藤嶋 昭他著"電気化学測定法"(1984年 技報堂出版社 刊) に記載されている。

【0050】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウム や過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電 解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのよ うな溶媒中に、被験試料を1×10⁻⁴~1×10⁻⁶モル /リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや 直流ポーラログラフィー装置により、作用極として炭素 (GC) を、対極として回転白金電極を用いて酸化側 (貴側) に掃引したときの酸化波を直線で近似して、こ の直線と残余電流・電位直線との交点と、直線と飽和電 流直線との交点(又はピーク電位値を通る縦軸に平行な 直線との交点)とで作られる線分の中間電位値をSCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この 値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証 することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、 被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶこ とができる。用いることができる支持電解質や溶媒につ いては藤嶋昭他著"電気化学測定法" (1984年 技 報堂出版社刊) 101~118ページに記載がある。な 横軸は波長(n m)を示す。図1に示したフタロシアニ 50 お、上記の測定溶媒とフタロシアニン化合物試料の濃度

範囲では、非会合状態の酸化電位が測定される。

【0051】Eoxの値は試料から電極への電子の移りや すさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれ ば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連 では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はよ り貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電 位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾン との反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子 求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ま 10 しい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度 であるハメットの置換基定数 σ p値を用いれば、スルフ ィニル基、スルホニル基、スルファモイル基及びスルホ ニルスルファモイル基のようにσρ値が大きい置換基を 導入することにより酸化電位をより貴とすることができ ると言える。

【0052】ここで、本明細書中で用いられるハメット の置換基定数 σ ρ 値について若干説明する。 ハメット 則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の 影響を定量的に論ずるために1935年 L.P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当 性が認められている。ハメット則に求められた置換基定 数には σ p値と σ m 値があり、これらの値は多くの一 般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1 979年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、1 22号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳し い。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基 定数 σ pにより限定したり、説明したりするが、これは 上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にの 30 に置換基を有していてもよい。 み限定されるという意味ではなく、その値が文献未知で あってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲 内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでも ない。本発明の一般式(I)、(II) または(III) で表 される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電 子効果を示す尺度として、置換位置に関係なくσρ値を 使用する。本発明においては今後、σρ値をこのような 意味で使用する。

【0053】つぎに本発明の一般式(I)で表されるフ タロシアニン化合物について詳細に説明する。

[0054]

【化7】

一般式(1)

$$(W_3)n$$
 R_3
 R_4
 R_8
 R_1
 R_2
 R_3
 R_4
 R_5
 R_6
 R_8

【0055】前記一般式(I)において、R1、R2、 R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、及びR₈はそれぞれ独立に、 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル 基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ 環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ 20 基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルフ アモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カ ルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アル コキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシ ルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、 アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニ ルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル 基、ホスホリル基、またはアシル基を表し、各々はさら

【0056】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキ ル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド 基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、 スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニ ル基およびスルフィニル基が好ましく、特に水素原子、 ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好 ましい。

【0057】W₁、W₂、W₃、W₄は、それぞれ独立に、 ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケ 40 ニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シア ノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキル アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド 基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルア ミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ カルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル 基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカル ボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリール オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ 50 基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、スル

ホニルスルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホ スホリル基、またはアシル基を表し、各々はさらに置換 基を有していてもよい。

【0058】前記一般式(I)において、W₁、W₂、 W₃、W₄が表す基の少なくとも1つは、ハメットの置換 基定数σρ値が0.20以上の電子吸引性基である。好 ましくは、0.30以上の電子吸引性基である。上限と してはσp値が1.0以下の電子吸引性基である。

【0059】 σ p値が 0. 20以上の電子吸引性基であ る W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 の具体例としては、アシル基、ア 10 オン性親水性基を置換基として有する。 シルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボ ニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニト ロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、 ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、 アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリ ールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ 基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボ ニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ 基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキル アミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、σρ値が0.2 20 0以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、へ テロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネー ト基が挙げられる。

【0060】好ましいW₁、W₂、W₃、W₄としては、炭 素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアシルオキ シ基、炭素数1~12のカルバモイル基、炭素数2~1 2のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7~18のア リールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素 数1~12のアルキルスルフイニル基、炭素数6~18 スルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル 基、炭素数0~12のスルファモイル基、炭素数1~1 2のハロゲン化アルキル基、炭素数1~12のハロゲン 化アルキルオキシ基、炭素数1~12のハロゲン化アル キルチオ基、炭素数 7~18のハロゲン化アリールオキ シ基、2つ以上のσρ0.20以上の他の電子吸引性基 で置換された炭素数7~18のアリール基、及び窒素原 子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5~8 負環で 炭素数1~18のヘテロ環基を挙げることができる。

【0061】更に好ましくは、炭素数1~12のアルキ 40 ルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル 基、炭素数0~12のスルファモイル基である。

【0062】特に好ましいW₁、W₂、W₃、W₄は、炭素 数1-12のアルギルスルボニル基、炭素数0~12の スルファモイル基であり、最も好ましいものは、炭素数 1~12のアルキルスルホニル基である。

【0063】中でも、ハロゲン原子、アリール基、シア ノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル 基、アルコキシカルボニル基、スルフィニル基、スルホ ニルスルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホス 50 い。

ホリル基、およびアシル基が好ましく、特にスルファモ イル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルス ルファモイル基、アシルフルファモイル基、ホスホリル 基、およびアシル基が好ましく、その中でもスルファモ イル基、スルホニル基、スルホニルスルファモイル基お よびアシルフルファモイル基が特に好ましく、スルファ モイル基、スルホニル基が最も好ましい。

【0064】W₁、W₂、W₃、W₄が表す基の少なくとも 1つは、それ自体がイオン性親水性基であるか、又はイ

【0065】置換基としてのイオン性親水性基には、ス ルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、 スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイ ル基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カ ルボキシル基、スルホ基およびスルホニルスルファモイ ル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシ ル基、スルホ基、スルホニルスルファモイル基およびア シルスルファモイル基は塩の状態であってもよく、塩を 形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、 ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオ ン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれ

【0066】1、m、n、pは、それぞれ独立に好まし くは $4 \le l + m + n + p \le 8$ を満たす、より好ましくは $4 \le l + m + n + p \le 6$ を満たす1または2の整数であ り最も好ましくは各々が1(l=m=n=p=1)であ ることである。

【0067】Mは、水素原子、金属元素、金属酸化物、 金属水酸化物、または金属ハロゲン化物を表す。好まし のアリールスルフイニル基、炭素数1~12のアルキル 30 いMは、水素原子の他に、金属元素としては、Li、Na、 K, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, C o, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, C d、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げ られる。金属酸化物としては、VO、GeO等が挙げられ る。 また、金属水酸化物としては、Si つl) 2、Cr (0 H) 2、Sn (OH) 2等が挙げられる。さらに、金属ハロゲ ン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeC 1、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも特に、Cu、N i、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

> 【0068】また、一般式(I)で表されるフタロシア ニン化合物は、L(2価の連結基)を介してPc(フタ ロシアニン環) が2 量体 (例えば、Pc-M-L-M-Pc) または3量体を形成してもよく、そのとき複数個 存在するMは、それぞれ同一であっても異なるものであ ってもよい。

> 【0069】 Lで表される2価の連結基は、オキシ基ー 〇一、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニ ル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂ -、及びこれらを組み合わせて形成される基が好まし

【0070】上記置換基R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、 R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が、更に置換基 を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基 を更に有してもよい。

【0071】ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原 子)、炭素数1~12の直鎖または分岐鎖アルキル基、 炭素数7~18のアラルキル基、炭素数2~12のアル ケニル基、炭素数2~12の直鎖または分岐鎖アルキニ ル基、炭素数3~12の側鎖を有しても良いシクロアル ルケニル基で、詳しくはアルキル基(例えばメチル、エ チル、プロピル、イソプロピル、tーブチル、2ーメタ ンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフ ルオロメチル、シクロペンチルなどの各基)、アリール 基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジーt-アミルフェニルなどの各基)、ヘテロ環基 (例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、 2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベ ンゾチアゾリルなどの各基)、シアノ基、ヒドロキシル 基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキ 20 シ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエト キシ、2-メタンスルホニルエトキシなどの各基)、ア リールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェ ノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノ キシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、 3-メトキシカルバモイルなどの各基)、

【0072】アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、 ベンズアミド、4ー(3ーtーブチルー4ーヒドロキシ フェノキシ) ブタンアミドなどの各基)、アルキルアミ ノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチル 30 アミノ、メチルブチルアミノなどの各基)、アニリノ基 (例えば、フェニルアミノ、2ークロロアニリノなどの 各基)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチ ルウレイド、N、N-ジブチルウレイドなどの各基)、 スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピル スルファモイルアミノ基)、アルキルチオ基(例えば、 メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ などの各基)、アリールチオ基(例えば、フェニルチ オ、2-プトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2 -カルボキシフェニルチオなどの各基)、アルキルオキ 40 ル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、 シカルボニルアミノ基 (例えば、メトキシカルボニルア ミノ基)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホン アミド、ベンゼンスルホンアミド、pートルエンスルホ ンアミドなどの各基)、カルバモイル基 (例えば、N-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイルな どの各基)、スルファモイル基(例えば、N-エチルス ルファモイル、N、Nージプロピルスルファモイル、 N、Nージエチルスルファモイルなどの各基)、スルホ ニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニ ル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニルなどの各 50 ル基が含まれる。

基)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシ カルボニル、ブチルオキシカルボニルなどの各基)、 【0073】ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニル テトラゾールー5ーオキシ、2ーテトラヒドロピラニル オキシなどの各基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、 4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェ ニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニル アゾなどの各基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキ シ基)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカ キル基、炭素数3~12の側鎖を有しても良いシクロア 10 ルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシな どの各基)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリ ルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシなどの各基)、 アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキ シカルボニルアミノ基)、イミド基(例えば、N-スク シンイミド、N-フタルイミなどの各基)、ヘテロ環チ オ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ -フェノキシー1、3、5-トリアゾールー6-チオ、 2-ピリジルチオなどの各基)、スルフィニル基(例え ば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基)、ホスホ ニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキ シホスホニル、フェニルホスホニルなどの各基)、アリ ールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニ ル基)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプ ロパノイル、ベンゾイルなどの各基)、イオン性親水性 基 (例えば、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニ ウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスル ファモイル基);その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニ トロ基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

> [0074] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すハロゲン原子としては、 フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

[0075] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルキル基には、置換基 を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれ る。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原 子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例に は、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、および ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アル キル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピ シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピ ルおよび4-スルホブチルなどの各基が含まれる。

[0076] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すシクロアルキル基には、 置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロ アルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置 換基を除いたときの炭素原子数が5~12のシクロアル キル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基 が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシ 【0077】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が $2\sim12$ のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0078】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアラルキル基としては、 置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル 10 基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いた ときの炭素原子数が $7\sim1$ 2のアラルキル基が好ましい。 置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および 2-7ェネチル基が含まれる。

【0079】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリール基には、置換基 を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれ る。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原 子数が6~12のアリール基が好ましい。置換基の例に 20 は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキ ルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリー ル基の例には、フェニル、pートリル、pーメトキシフ ェニル、oークロロフェニルおよびmー(3ースルホプ ロピルアミノ)フェニルなどの各基が含まれる。

【0080】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が含まれを有するの内には、イオン性親水性基が含まれを有するの力レイド基はよび無置換のウレイド基が含まれを有するウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原まれる。ヘテロ環基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チ数が $1\sim12$ のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド

【0081】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1~6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0082】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルニキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が $1\sim12$ のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基はよび3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0083】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が $6\sim12$ のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0084】R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₆、R₇、R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアミド基には、置換基を 有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。ア ミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 2 ~12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン 性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミ ド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および 3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0085】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が $6\sim1$ 2のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0086】R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1~12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。【0087】R₁、R₂、R₃、R₄、R₆、R₆、R₇、R₈及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基が含まれる。

【0088】R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8 及びW1、W2、W3、W4が表すアルキルチオ基には、置 塩基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチ オ基が含まれる。アルキルチオ基としては、置換基を除 いたときの炭素原子数が1~12のアルキルチオ基が好 ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれ る。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチ ルチオ基が含まれる。

50 [0089] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈

及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールチオ基には、置 換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチ オ基が含まれる。アリールチオ基としては、置換基を除 いたときの炭素原子数が6~12のアリールチオ基が好 ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性 親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニ ルチオ基およびpートリルチオ基が含まれる。

[0090] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルコキシカルボニルア ノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含 まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、置換 基を除いたときの炭素原子数が2~12のアルコキシカ ルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン 性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基 の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

[0091] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルホンアミド基には、 置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホ 換基を除いたときの炭素原子数が1~12のスルホンア ミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基 が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホ ンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボ キシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

[0092] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すカルバモイル基には、置 換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイ ル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれ る。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基お 30 は、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。 よびジメチルカルバモイル基が含まれる。

[0093] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すスルファモイル基には、 置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルフ ァモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、 アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジ メチルスルファモイル基およびジー (2-ヒドロキシエ チル)スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が 含まれる。

及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルホニル基には置換基 を有するスルホニル基および無置換のスルホニル基が含 まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含 まれる。スルホニル基の例には、メクンスルホニル基お よびフェニルスルホニル基が含まれる。

[0095] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアルコキシカルボニル基 には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無 置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシ

数が2~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置 換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキ シカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基および エトキシカルボニル基が含まれる。

[0096] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 及び W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 が表すヘテロ環オキシ基には、 置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ 環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5 員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が ミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミ 10 好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイ オン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例に は、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

> [0097] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアゾ基には、置換基を有 するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の 例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

[0098] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアシルオキシ基には、置 換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキ ンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、置 20 シ基が含まれる。アシルオキシ基としては、置換基を除 いたときの炭素原子数1~12のアシルオキシ基が好ま しい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。 アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイ ルオキシ基が含まれる。

> [0099] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すカルバモイルオキシ基に は、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換 のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、 アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例に

> [0100] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すシリルオキシ基には、置 換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキ シ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれ る。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ 基が含まれる。

[0101] R₁, R₂, R₃, R₄, R₆, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールオキシカルボニ ル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基 【0094】R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 40 および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれ る。アリールオキシカルボニル基としては、置換基を除 いたときの炭素原子数が7~12のアリールオキシカル ボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性 基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、 フェノキシカルボニル基が含まれる。

[0102] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアリールオキシカルボニ ルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボ ニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニル カルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子 50 アミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ

基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7~1 2のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置 換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリール オキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボ ニルアミノ基が含まれる。

[0103] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すイミド基には、置換基を 有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イ ミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシ ンイミド基が含まれる。

[0104] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すヘテロ環チオ基には、置 換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チ オ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または 6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例 には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の 例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

[0105] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すスルフィニル基には、置 ル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリー ル基が含まれる。スルフィニル基の例には、フェニルス ルフィニル基が含まれる。

[0106] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すホスホリル基には、置換 基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が 含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリ ル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

[0107] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 及びW₁、W₂、W₃、W₄が表すアシル基には、置換基を 30 有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。ア シル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好 ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれ る。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基 が含まれる。

【0108】W₁、W₂、W₃、W₄が表すスルホニルスル ファモイル基には、置換基を有するスルホニルスルファ モイル基および無置換のスルホニルスルファモイル基が 含まれる。スルホニルスルファモイル基としては、置換 ルファモイル基が好ましい。置換基の例には、イオン性 親水性基が含まれる。スルホニルスルファモイル基の例 には、メタンスルホニルスルファモイル基およびベンゼ ンスルポニルスルファモイル基が含まれる。

【0109】W₁、W₂、W₃、W₄が表すアシルスルファ モイル基には、置換基を有するアシルスルファモイル基 および無置換のアシルスルファモイル基が含まれる。ア シルスルファモイル基としては、置換基を除いたときの 炭素原子数が2~12のアシルスルファモイル基が好ま しい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。 50

アシルスルファモイル基の例には、アセチルスルファモ イル基およびベンゾイルスルファモイル基が含まれる。 【0110】前記一般式(I)で表されるフタロシアニ ン化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の通り

[0111] (1) $[R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_6]$

7及びRsが、それぞれ独立に水素原子またはハロゲン原 子、シアノ基であり、特に水素原子またはハロゲン原子 であり、その中でも水素原子であるのが最も好ましい。 【0112】 (ロ) W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1 つは、ハメットの置換基定数 σ p 値が 0. 2 0 以上の電 子吸引性基であり、特にスルファモイル基、スルホニル 基、スルフィニル基、スルホニルスルファモイル基、ア シルスルファモイル基であり、その中でもスルファモイ ル基、スルホニル基であるのが最も好ましい。更に、W 1、W2、W3、W4の少なくとも1つは、イオン性親水性 基を置換基として有する。その中でも、W1、W2、

W₃、W₄それぞれ独立にイオン性親水性基を置換基とし て有するものが最も好ましい。置換基としてのイオン性 換基を有するスルフィニル基および無置換のスルフィニ 20 親水性基は、スルホ基、カルボキシル基、および4級ア ンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシ ルスルファモイル基であり、その中でもスルホ基、スル ホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基 が好ましく、特にスルホ基が好ましい。

> 【0113】 (ハ) l、m、n、pが、それぞれ独立 に1または2の整数であり、特にそれぞれ1であるのが 特に好ましい

【0114】(二) Mは、水素原子、金属元素または 金属酸化物、金属水酸化物もしくは金属ハロゲン化物で あり、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特に 特にCuが最も好ましい。

【0115】一般式(I)で表されるフタロシアニン化 合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水性 基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または 分散性が良好となる。

【0116】このような観点から、上記一般式(I)で 表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水 性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、複数 個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であ 基を除いたときの炭素原子数が1~12のスルホニルス 40 るのが好ましく、その中でもフタロシアニン化合物一分 子中スルホ基を少なくとも4個上有するものが最も好ま

> 【0117】一般式(1)で表されるフタロシアニン化 合物の中でも、上記一般式 (II) で表される構造のフタ ロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明の 一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物について 詳しく述べる。

[0118]

【化8】

-#Q=t(||)

【0119】一般式 (II) において、W₁、W₂、W₃、 W₄はそれぞれ独立にハメットの置換基定数σp値が 0.20以上の電子吸引性基であり、特にスルファモイ ル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルホニルスル ファモイル基、アシルスルファモイル基であり、その中 でもスルファモイル基、スルホニル基であるのが最も好 20 表す。 ましい。更に、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つ は、イオン性親水性基を置換基として有する。その中で も、W₁、W₂、W₃、W₄それぞれすべてにイオン性親水 性基を置換基として有するものが最も好ましい。置換基 としてのイオン性親水性基は、スルホ基、カルボキシル 基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモ イル基およびアシルスルファモイル基であり、その中で もスルホ基、スルホニルスルファモイル基およびアシル スルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好まし い。

【0120】 l、m、n、p及びMは、上記一般式 (I) 中の l、m、n、p及びMと各々同義であり、好 ましい例も同様である。

【0121】前記一般式(II)で表されるフタロシアニ ンと含物の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせ は、前記一般式(I)中の特に好ましい置換基の組み合 わせと同様である。

【0122】尚、前記一般式(II)で表される化合物の 好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基 の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好 ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基であ る化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい 基である化合物が最も好ましい。

【O123】一般式(II)で表されるフタロシアニン化 合物の中でも、上記一般式 (III) で表される構造のフ タロシアニン化合物がさらに好ましい。以下に、本発明 の一般式(III)で表されるフタロシアニン化合物につ いて詳しく述べる。

[0124]

【化9】

一般式(川)

10

【0125】一般式 (III) において、W₁、W₂、W₃、 ₩は、それぞれ独立に、一SO-2及び/または一S O₂-Z及び/または-SO₂NY₁Y₂及び/または-S O₂NY₃SO₂Y₂及び/または-SO2NY₃COY₂を

【0126】 Zはそれぞれ独立に置換もしくは無置換の アルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、 置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置 換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、 置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0127】Y」はそれぞれ独立に、水素原子、置換も しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシク ロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置 換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換 30 のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表

【0128】Yzはそれぞれ独立に、置換もしくは無置 換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル 基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは 無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール 基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0129】Yaはそれぞれ独立に、水素原子、リチウ ム、ナトリウム、カリウム、置換もしくは無置換のアル キル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換 もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換の アラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換 もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0130】2、Y1、Y2及びY3が表すアルキル基に は置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基 が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたとき の炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換 基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ 基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含ま れる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、

50 nープロピル、イソプロピル、nーブチル、iーブチ

ル、secーブチル、tーブチル、ヒドロキシエチル、 メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、 3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルなどの各基

【0131】 Z、Y1、Y2及びY3が表すシクロアルキ ル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置 換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基と しては、置換基を除いたときの炭素原子数が5~12の シクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン 性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シ 10 クロヘキシル基が含まれる。

【0132】 Z、Y1、Y2及びY3が表すアルケニル基 には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアル ケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を 除いたときの炭素原子数が2~12のアルケニル基が好 ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれ る。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含 まれる。

【0133】Z、Y1、Y2及びY3が表すアラルキル基 アラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換 基を除いたときの炭素原子数が7~12のアラルキル基 が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含ま れる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

【0134】 Z、Y1、Y2及びY3が表すアリール基に は、置換基を有するアリール基および無置換のアリール 基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたと きの炭素原子数が6~12のアリール基が好ましい。置 換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原 30 子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれ る。アリール基の例には、フェニル、pートリル、pー メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3 -スルホプロピルアミノ)フェニルなどの各基が含まれ る。

【0135】Z、Y1、Y2及びY3が表すヘテロ環基に は、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環 基が含まれ、ヘテロ環基はさらに他の環と縮合環を形成 していてもよい。

【0136】ヘテロ環およびその縮合環の好ましい例を 40 シアニン化合物の酸化電位が、1. 1eV(vsSC ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独 立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾー ル、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベ ンプチアグール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾー ル、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾー ル、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキ サゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベン ゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノ リン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジ ン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノクサリ 50 O-Z及び/または-SO $_2$ -Z及び/または-SO $_2$ N

ンなどの各基である。

【0137】ヘテロ環およびその縮合環の好ましいもの は、5~6員含窒素ヘテロ環(さらに他の環と縮合環を 形成可)である。但し、乙が6員含窒素ヘテロ環(さら に他の環と縮合環を形成可)を形成する場合、6員含窒 素へテロ環を構成する窒素原子数は1個または2個であ る(6員含窒素ヘテロ環を構成する窒素原子数が3個以 上の、例えばトリアジン環等は除く)。

【0138】5~6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環 の更に好ましい例をヘテロ環の置換位置を限定せずに挙 げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダ ゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾー ル、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、 ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾ ール、チアジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、イ ンドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾー ル、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、 ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナ ゾリンなどの各環基であり、より好ましくはイミダゾー としては、置換基を有するアラルキル基および無置換の 20 ル、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾー ル、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イ ソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、 ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、ピロール、ベン ゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイ ソオキサゾールなどの各環基であり、その中でもピラゾ ール、トリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイソチ アゾールなどの各環基が最も好ましい。

> 【0139】5~6員含窒素ヘテロ環およびその縮合環 の置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。

> 【0140】一般式 (III) において、l、m、n、p 及びMは、それぞれ上記一般式(II)における1、m、 n、p及びMと同義であり、好ましい例も同様である。 特に好ましい水溶性フタロシアニン化合物は、水溶液の 分光吸収曲線における660mmから680mmに至る 吸収帯内の最大吸光度 b と、600 n m いっ640 n m に至る吸収帯内の最大吸光度 a との吸光度比 b / a が O. 8未満であって、かつ一般式(III)で表される水 溶性フタロシアニン化合物である。また、一般式 (II I) で表されるフタロシアニン化合物において、フタロ E) よりも貴であるフタロシアニン化合物であることが さらに好ましい。

【0141】但し、一般式(III)で表されるフタロシ アニン化合物は、一分子中にイオン性親水性基を少なく とも4個以上有する。

【0142】前記一般式(III)で表されるフタロシア ニン化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の通 りである。

(1) W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 は、それぞれ独立に、-S

Y₁Y₂及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂及び/または-SO₂NY₃COY₂であり、その中でも-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂が好ましく、-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₃SO₂Y₂が好ましく、-SO₂-Z及び/または-SO₂NY₁Y₂が最も好ましい。更に、W₁、W₂、W₃、W₄の少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。その中でも、W₁、W₂、W₃、W₄それぞれ独立にイオン性親水性基を置換基として有するものが最も好ましい。置換基としてのイオン性親水性基は、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基であり、その中でもスルホ基、スルホニルスルファモイル基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。

【0143】(ロ) l、m、n、pが、それぞれ独立 に1または2の整数であり、特にそれぞれ1であるのが 特に好ましい

【0144】(ハ) Mは、水素原子、金属元素または 金属酸化物、金属水酸化物もしくは金属ハロゲン化物で あり、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特に 20 特にCuが最も好ましい。

【0145】一般式 (III) で表されるフタロシアニン 化合物は、分子内に少なくとも1つ以上のイオン性親水 性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性また は分散性が良好となる。

【0146】特に好ましいフタロシアニン化合物は、一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物において、イオン性親水性基が、カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基、スルホニルスルファモイル基およびアシルスルファモイル基から選択される基であるフタロシアニン化合物である。このような観点から、上記一般式 (III) で表されるフタロシアニン化合物一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、複数個のイオン性親水性基の少なくとも1個がスルホ基であるのが好ましく、この中でもフタロシアニン化合物一分子中スルホ基を少なくとも4個上有するものが最も好ましい。

【0147】尚、前記一般式(III)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が 40好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0148】一般に、インクジェット用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。下記一般式 (IV) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避的に置換基R 、 $(n=1\sim16$ 、Rは単に置換基を意味していてR。のすべてが同一種の置換基であることを意味しない)の置換位置 $(R_1:1\dot{u}\sim R_{16}:16\dot{u}$ とここで定義する)

異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。また、Rの置換基に異性体が含まれる場合も、これらを区別することなく、同一のフタロシアニン誘導体として見なしている場合が多い。

[0149]

【化10】

一般式IV

【0150】本明細書中のフタロシアニン化合物において構造が異なる場合とは、上記一般式 (IV) で説明すると、置換基Rn $(n=1\sim16)$ について、構成原子種が異なる場合、置換基数が異なる場合または置換位置が異なる場合の何れかである。

【0151】本発明において、前記一般式(I)~(II I)で表されるフタロシアニン化合物の構造が異なる (特に、置換位置)誘導体を以下の三種類に分類して定 義する。

> 【0.153】 (2) α-位置換型: (1及びまたは4位、 5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及びまた は16位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

> 【0154】 (3) α , β -位混合置換型: ($1\sim16$ 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)

【0155】本明細書中において、構造が異なる(特に、置換位置)フタロシアニン化合物の誘導体を説明する場合、上記β-位置換型、α-位置換型、α,β-位混合置換型を使用する。

【0156】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井一小林共若、(株)アイピーシー発行「フタロシアニンー化学と機能ー」(P.1~62)、C.C.Leznoff-A.B.P.Lever共著、VCH発行 'Phthalocyanines-Properties and Application 50 s' (P.1~54) 等に記載、引用もしくはこれらに

類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【O157】本発明の一般式(I)で表されるフタロシ アニン化合物を、世界特許00/17275、同00/ 08103、同00/08101、同98/4185 3、特開平10-36471号などに記載されているよ うに、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン 化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成 する場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの置換位 置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困 難である(特に1個~4個の混合物)。

【0158】従って、このような反応条件でスルホ基を 導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の置換 位置と置換数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位 置の異なる混合物を与える。

【0159】従ってそれを原料として本発明の化合物を 合成使用する時には、一般式(I)中のW1、W2、W3、 W4の選択的導入が困難であり(例えば置換スルファモ イル基の個数や置換位置は特定できない)、本発明の化 合物を単離するには、置換基の個数や置換位置の異なる 化合物が何種類か含まれる混合物 (α,β-位混合置換 型)を完全分離する必要があり、分離できない場合は本 発明の化合物とは全く異なるフタロシアニン化合物と定 義できる。 (特定の置換基: W₁、W₂、W₃、W₄が、特 定の置換位置 (β位) に、特定の数 (1及びまたは2) 個) 導入されたフタロシアニン化合物でないことは有機 合成の常識の範囲で明らかである。)

【0160】本発明のフタロシアニン化合物が水溶液の 分光吸収曲線の前記した吸収特性(吸光度比b/a値) の好ましい値を示す理由は、詳細な検討の結果 β型フタ ロシアニン化合物であるという構造上の特徴によること 30 ことにより合成される。 が見出され、この構造が特に形成画像の堅牢性向上にも 非常に重要であることも確認できた。

【0161】更に、前述したように、例えばスルホニル 基、スルファモイル基のような電子求引性基を数多くフ タロシアニン核に導入すると酸化電位がより費となり、 形成画像のオゾンガス耐性が高まることも判明した。

【0162】ところが、上記の合成法に従って本発明の フタロシアニン化合物を合成しようとすると、フタロシ アニン化合物1分子あたりの電子求引性基の導入数が少 ない。それに伴って、酸化電位がより卑であるフタロシ アニン化合物が混入してくることが避けられないため、 10 形成画像のオゾンガス耐性の低下を招くこととなる。

【0163】従って、本発明のフタロシアニン化合物 (特定の分光吸収特性と特定の酸化電位を有する)を合 成するには、以下のような合成法を用いることがより好 ましく、この合成法に従えば望みの置換基を特定の数だ け、特定の置換位置 (β位) に導入することができる。 但し、出発物質、フタロシアニン化合物中間体及び合成 ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0164】特に本発明のように、特定の分光吸収特性 と特定の酸化電位を有するために電子求引性基を特定の 数特定の位置に導入したい場合には、下記の合成法は前 記合成法と比較して極めて優れたものである。

【0165】例えば本発明の一般式(V)で表されるフ タロシアニン化合物は、例えば一般式(VI) で表される フタロニトリル化合物及び/または一般式(VII)で表 されるジイミノイソインドリン誘導体と一般式 (VIII) で表される金属誘導体を反応させるか、或いは下記式で 表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R) と一般式(VIII)で表される金属誘導体を反応させて得 られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導する

[0166]

【化11】

【0167】 (式 (VI) 及びまたは (VII) 中、Rは置 換スルファモイル基、置換スルホニル基、置換スルホニ ルスルファモイル基等を示す)

【0168】一般式 (VIII) : M- (Y) d

(式 (VIII) 中、Mは前記一般式 (I) ~ (III) のMと 同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチ ルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示 30 グリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノー し、dは1~4の整数である)

式 (VIII) で示される金属誘導体としては、AI、S i, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハ ロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カル ボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例と しては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニ ッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、 酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜 鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウ 40 はフタロニトリル化合物あるいジイミノイソインドリン ム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウ ム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマ ンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウ ム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0169】上記金属誘導体と一般式(VI)で示される フタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1:3~ 1:6が好ましい。また、上記金属誘導体と一般式 (VI 1) で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量 は、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0170】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶 50 5~15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好まし

媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以上 の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコー ル、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチ ルー1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタ ノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、 ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレン ル、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、 ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロ ロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリ ン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合 物の1~100重量倍、好よしくは5~20重量倍であ

【0171】反応において触媒として1,8-ジアザビ シクロ [5.4.0] - 7-ウンデセン(DBU) 或い はモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量 誘導体は1モルに対して、0.1~10倍モル好ましく は0.5~2倍モルである。

【0172】反応温度は通常80~300℃、好ましく は100~250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好 ましく、130~230℃の反応温度の範囲にて行なう のが特に好ましい。80℃未満では反応速度が極端に遅 い。300℃を超えるとフタロシアニン化合物の分解が 起こる可能性がある。

【0173】反応時間は通常2~20時間、好ましくは

く、5~10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に 好ましい。2時間未満では未反応原料が多く存在し、2 0時間を超えるとフタロシアニン化合物の分解が起こる 可能性がある。

【0174】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに製品として用いられる。すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー(例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィ(SEPHADE 10 X™LH−20: Pharmacia製)等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、製品として提供することができる。

【0175】また反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

【0176】また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入して中和してあるいは中和せずに、有機溶媒/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

【0177】かくして得られる前記一般式 (V) で表されるフタロシアニン化合物は、通常下記一般式 (a) $-1\sim(a)-4$ で表される化合物となっている。これらの4種の化合物は、 $R_1\sim R_4$ の各置換位置が異なる異性体である。

[0178]

【化12】

[0179]

【化13】

一般式(a)-2

【0180】 【化14】

[0181]

【化15】

30

一般式(a)-4

【0182】前記一般式(a) $-1\sim$ (a) -4で表される化合物は、 β -位置換型(2及びまたは3位、6及40 びまたは7位、10及びまたは11位、14及びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)であり、 α 位置換型及び α , β -位混合置換型とは全く構造(置換位置)の異なる化合物であり、本発明の目的を達成する手段として極めて重要な構造上の特徴である。

【0183】すなわち、本発明ではいずれの置換型においても、例えば一般式(I)中の W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 で表される、特定の置換基が堅牢性の向上に非常に非常に重要である。

50 【0184】更には、特定の置換基(W1、W2、W3、

W₄) を特定の位置 (β-位置換型) に特定の数 (例え ば、一般式(IV)で表されるフタロシアニン母核で説明 すると、(2位及びまたは3位)、(6位及びまたは7 位)、(10位及びまたは11位)、(14位及びまた は15位)の各組に少なくとも上記の特定の置換基を1 個以上含有する〉、フタロシアニン母核に導入した化合 物が本発明の目的を達成する手段として極めて重要な構 造上の特徴である。

【0185】本発明では、特定の分光吸収特性(吸光度 比b/a値が1未満)の値を有する水溶性フタロシアニ 10 ン化合物 (β型フタロシアニン化合物)が、形成画像の 堅牢性の向上に非常に重要であることが見出された。

【0186】すなわち、本発明の水溶性フタロシアニン 化合物の水溶液をJIS 28120-86に準拠した分光光度計に より測定して得た分光吸収曲線の、660nmから68 0 n mに至る吸収帯内の最大吸光度 b は、単量体吸収 に、600nmから640nmに至る吸収帯内の最大吸 光度 a は会合体吸収にそれぞれ帰属され、両者の吸光度 比b/aの値(会合状態の程度)が形成画像の堅牢性に 大きな影響を及ぼすことを見出した。

【0187】本発明における水溶性フタロシアニン化合 物の会合体とは、2分子以上のフタロシアニン分子が会 合体を形成したものをいう。前記フタロシアニン化合物 の会合体を利用すれば、単分子分分散状態におけるより も光や熱及び酸化性ガス(特にオゾンガス)に対する安 定性が著しく向上する。また、会合体を形成することで 吸収スペクトルのシアン色相(画像形成材料用シアン染 料として優れた吸収特性)が著しく良化している。

【0188】尚、染料が会合しているか否かは、例えば Wright, J.D. 著(江口太郎訳)「分子結晶」(化学同 人) で説明されているように、吸収スペクトルにおけ る吸収極大 (λ'max) のシフトから容易に判断すること ができ、一般的には、長波側にシフトする」会合体、短 波側にシフトするH会合体の2つに分類される。本発明 においては、水溶性フタロシアニン会合体は吸収極大が 短波側にシフトすることで会合体を形成し、この会合体 を利用している。

【0189】故に、特定の分光吸収特性(吸光度比 b/ a値<1:会合状態の促進)の値を有する水溶性フタロ シアニン化合物の構造上の特徴は、特定の置換基(前記 40 下記の例に限定されるものではない。 したW₁、W₂、W₃、W₄、とくにそれらが電子吸引性 基、中でもスルファモイル基、スルホニル基)を特定の 位置 (β-位置換型) に特定の数、フタロシアニン母核

に導入した化合物が、会合状態を促進して画像の堅牢性 と色相において最も好ましい構造であることを見出すに 至った。

【0190】更に、水溶性フタロシアニン化合物の酸化 電位が1. OV (vs SCE) よりも貴であることが、形 成画像の堅牢性の向上に非常に重要であることも見出さ

【0191】すなわち、特定の置換基(W1、W2、 W₃、W₄) を特定の置換位置 (β位) に特定の数だけ選 択的に導入した本発明の水溶性フタロシアニン化合物 が、色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れて いた。

【0192】これらの原因は詳細には不明であるが以下 のように推定している、①特定の分光吸収特性(フタロ シアニン化合物の会合状態の促進);②特定の酸化電位 (例えば、フタロシアニン化合物と親電子試薬であるオ ゾンガスとの酸化反応による褪色を抑制する)を有する 本発明のフタロシアニン化合物の、特定の置換基による (B-位置換型による)ものと考えられる。

【0193】本明細書において、オゾンガス耐性と称し ているのは、オゾンガスに対する耐性を代表させて称し ているのであって、オゾンガス以外の酸化性雰囲気に対 する耐性をも含んでいる。すなわち、上記の本発明に係 る一般式 (I) で示されるフタロシアニン化合物は、自 動車の排気ガスに多い窒素酸化物、火力発電所や工場の 排気に多い硫黄酸化物、これらが太陽光によって光化学 的にラジカル連鎖反応して生じたオゾンガスや酸素-窒 素や酸素-水素ラジカルに富む光化学スモッグ、美容院 などの特殊な薬液を使用する場所から発生する過酸化水 30 素ラジカルなど、一般環境中に存在する酸化性ガスに対 する耐性が強いことが特長である。したがって、屋外広 告や、鉄道施設内の案内など画像の酸化劣化が画像寿命 を制約している場合には、本発明に係るフタロシアニン 化合物を画像形成材料として用いることによって、酸化 性雰囲気耐性、すなわち、いわゆるオゾンガス耐性を向 上させることができる。

【0194】本発明のフタロシアニン化合物の具体例 を、下記表-1~表10(例示化合物101~175)に 示すが、本発明に用いられるフタロシアニン化合物は、

[0195]

【表 1】

11. A 45 a 1	1	(%)a	r
化合物 No.	M	X	а
101	Cu	—SO₂—(CH₂)₃—SO₃K	1
102	Cu	—so₂−(cH₂)₃−so₃K	2
103	Cu	SO(CH ₂) ₃ -SO ₂ NHC ₂ H ₄ SO ₃ K	1 .
104	Cu	—SO₂−(CH₂)₃−SO₂NHC₂H₄SO₃K	1
105	Cu	—SO₂—(CH₂)₂−NHCOC₂H₄CO₂K	1
106	Cu	—SO₂—(CH₂)₃-NHSO₂—(CO₂K	1
107	Cu	-SO₂-(CH₂)₃-NHSO₂-O SO₃Na	1
108	Cu	—so₂-(cн₂)₃-nнсо-(С)-со₂к со₂к	1
109	Cu	-SO₂-(CH₂)₃-CO₂K	1
110	Cu	-so₂-(cH₂)₃-so₂NH-(CO₂K	1

42

121 -1

化合物 No.	M	(X)a	Ø
10 13 73 140.		 	- 40
111	Cu	-\$0 ₂ -(CH ₂) ₃ -\$0 ₂ NH(SO ₃ K \$0 ₃ K	1
112	Cu	-so₂-(cH₂)₃-so₂NH(() so₃k	1
113	Cu	—so₂—(сн₂)₃—so₂nн————————————————————————————————————	1
114	Cu	-50 ₂ -(CH ₂) ₃ -50 ₂ NKSO ₂ -	1
115	Cu	−SO₂−(CH₂)₂−SO₂NKSO₂CH₃	1
116	Сu	-so₂-(ch₂)₃-so₂nhco-(()	1
117	C∙u	—SO₂—(CH₂)₃ ^{—N} .C ₃ H ₆ SO ₃ К С ₃ H ₆ SO ₃ К	1
118	Cu	—SO₂—(CH₂)₃—N, C₂H₄OH (CH₂)₄SO₃K	1
119	Cu	-so₂(Co₂K -so₂-(Co₂K	1
120	Cu	-so₂-⟨O⟩ so₃K	1

[0197]

【表 3 】

化合物 No.	M	X	а
121	Cu	-so₂-⟨O⟩ so₃K	1
122	Cu	-so₂-Oso₃Na	1
123	Cu	-so₂(○) co₂K	1
124	Ni	-so₂-(Co₂K	1
125	Cu	-so₂-⟨N CH₂)₄so₃K	1
126	Cu	-so₂-N (CH₂)₀so₃K	1
127	Cu	-so₂-(CH₂)₃SO₃Na	1
128	Cu	-so₂→N CH ₃ CH ₂ CO ₂ K	1
129	Cu	-so₂ N-N SO₃K NHSO₂ NHSO₂	1
130	Cu	-so ₂ -N-N SO ₃ Na	1

化合物 No.	M	<u> </u>	а
131	Cu	, С₂Н₄ОН SO₂NH(СН₂)₃-Ń-Н СІ⊖ С₂Н₄ОН	1
132	Cu	C₂H₄OCO— -SO₃NH-(CH₂)₀-N C₂H₄OCO— SO₃K	1
133	Cu	—so₂NH-(CH₂)₃-N-CH₃ —cH₃-О-so₃ С₂Н₄ОН	1
134	Cu	-so₂nh- NHCO- NHCO- So₃K	1
135	Cu	—so₂nн−(сн₂)₃−n С₄Н ₈ so₃к	1
136	Ni	—SO₂NH—(CH₂)₃ ^{—N,C} ₄H ₈ SO₃К С₄Н ₈ SO₃К	1
137	Zn	—SO₂NH−(CH₂)₃−N С₄Н ₈ SO₃K	1
138	Cu	—SO₂NH−(CH₂)₃−N С₄Н ₈ SO₃К	1
139	Cu	—SO₂NH−(CH₂)₃−N С₂H₄OCH₃ С₄Н ₈ SO₃К	1
140	Cu	-so₂NH-(CH₂)₃-O-((())-so₃K	1

48

ני ניה – פבט

/b-A-dla at-	1 14	× X	
化合物 No.	M	X	a
141	Cu	SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ K	1
142	Cu	SO₂NH(CH₂)₂-CO₂K	1
143	Cu	−so₂n, (CH₂)₄so₃K so₂cH₃	1
144	C.u	-so ₂ N, (CH ₂) ₃ so ₃ K	1
145	Cu	-so⁵nhco- so³k	1
146	Ni	-so₂nhco- so₃k	1
147	Zn	-so₂nhco- so₃k	1
148	Cu	SO₂NHCO-(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)₃-O(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-(CH_0(CH₂)-(CH₂)-(CH_0(CH₂)-(CH_0(CH₂)-(CH_0(CH₂)-(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH_0(CH	1
149	Cu	—\$02NHCO−(CH2)3−O−(CO2K CO2K	1
150	Cu	—SO₂NHCO−(CH₂)₂−CO₂K	1

·		7 17.4 18	: :	-C1, -H	# ,	-C1,-H	H , H I	
	下局である。	191 191		н-,го-	H - H	- C 1 , - H	I .	
! !	ぞれ独立に顕え	* 1	:	1 , L O J	H I	-с1,-Н -с1,-н	н, -н	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	具体倒けそれ	11.1.1	: :	- C J - H	# 1 # 1	101, LH	H . H	
	"、Y,』)の各組の	, 0		Ŧ	-61	-01	-c J	
	(Y11. Y12), (Y13	X . C &		-SO2-(CH2).3-SO3K	-802- (CH2) 3-CO2K	-502- (CH2) 1-CO2K	-802- (CH2) 3-803K	
	数中(X ₁ , X ₂),	, d		Z C	3	3	ž	
	※中で	151		162	163	154	156	_

[0201]

【表7】

	> ;	H, H-	G1, -H	H- H-	С1, — н	н, -н
1. 大学年間2	.	T T T	-C1, -H -C1,-H -C1,-H	I I I	-C1,-H -C1,-H	н, -н -н, -н
7.题上小股子机	, A Y Y Y	н- н-	-C1,-H	н, н	-С1, -н	н - н -
)是体色性子力	Y 11.Y 18	H	-с1, -н	1 1 1	H - 'LO-	I H.
Y.。)の各組の	×	101	Ŧ I	0	Ξ	101
表中(X,, X₂)、(Y₁1, Y₁₂)、(Y₁3, Y₁₄)、(Y₁a, Y₁₄)、(Y₁, Y₁,)の各組の具体倒はチカヂカ始かに脳不問できる。	x,	-502. (CH2). SO. NH-(CH2), -503K	-502-(CH2)1-503NH-(CH2)2-503K	.80 _e -(CH _e) ₃ -80 _e NH-(CH _e) ₃ -CO ₂ K	-801-(CH1)1-801NH-(CH1)1-CO1K	-SO2-(CH2)3-SO2NH-(CH2)1-SO3K
X, X2,	2	Ö	Ö	Ö	õ	Zu
後中(化合物 No.	156	157	158	159	160
			40 【表	8]		

[0202]

		Y 17.Y 18	н- 'н-	-C1,-H	H , 'H ,	-С1, -н	H - H
- [*] [*]	斤同である。	Y 18. Y 10	H, H	-C1,-H	# I	-сı,-н	H - H -
	ぞれ独立に順つ	Y 10.Y 14	H	-с1,-н	H-, H	н-,го-	H - H - H
	具体例はそれ	Y 11.Y 12	II II	-с1, -н	н- 'н-	-C1, -H	H , H ,
	7、Y ₁₈)の各組の	××	-01	I I	- C 1	I l	-61
	表中(X,、X _e)、(Y,1,、Y,e)、(Y,g, Y,d)、(Y,g, Y,g)、(Y,x, Y,g)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。	, x	-S D ₂ -(CH ₂) ₃ -CONH-(CH ₂) ₁ -SO ₃ K	-502-(CH2)3-CONH-(CH2)1-SO3K	-SO ₂ -(CH ₂),-NHCO-(CH ₂),-CO ₂ K	-SO2-(CH1)3-NHCO-(CH1)1-CO2K	.502-(CH2)3.CONH-(CH2)1-503K
	×	2	õ	J.	On	ટ	Ž
	中殿 (1CE WO.	161	162	163	164	168
				40 【事 9	a 1	•	

[0203]

40 【表9】

	Y 17. Y 16	H - H	H 1	H - H	H - H	H-, H
不同である。	Y 18. Y 16		H - H	H -	H - H -	H , H I
ぞれ独立に願う	Y 13, Y 14	н- , н-	H-, -H	т Т	± ;	н, н Н,
具体例はそれ	Y 11.Y 12	H - 'H -	Н, -н	H - 'H -	H - 'H -	Η . Η
2、Y18)の各組の	×	- C J	0-	-61	ر د	-61
:・・ ^{Xg)、(Y 11、Y 12)、(Y 13、Y 14)、(Y 16、Y 16)、(Y 17、Y 18)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。}	, x	Y°03, CH ₂ }-SO ₂ NH-(O) Y°03,	Դ ₆ 08-{◯}-₩ ₂ 08- ₆ ≟+10)-208-	л _€ 0s{(СН-)³-сомН{(СН-)³-0s	80 ₂ ·(CH ₂) ₂ -NHSO ₂	-SO ₂ -(CH ₂₎₃ -NHCO-(C) SO ₃ Na
X1, X2	Σ	Cu	Ü	Ü	O.	n O
××××××××××××××××××××××××××××××××××××××	化合物 No.	. 166	167	168	169	170
_			40 【表 1	0]		

[0204]

·	-	Y 17. Y	- , H	, ±	Ξ	, H I	H ,
	不同である。	Y 16.Y 16	H- 'H-	H- 'H-	- H, - H	Н - Н	H
	ぞれ独立に順	Y 13.Y 14	# -	- H, - H	H - 'H -	H , H -	H- 'H-
,	具体例はそれ	Y 11, Y 12	н - н	Н- Н-	H H	H, -#	H H
	7、Y ₁₈)の各組の	×	-61	0 -	10-	-C1	101
	表中(X,,X ₂)、(Y ₁₁ ,Y ₁₂)、(Y ₁₃ ,Y ₁₄)、(Y ₁₆ ,Y ₁₆)、(Y ₁ ,Y ₁)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。	×	SO ₂ -(CH ₂) ₃ -NHCO-(C) SO ₃ K	SO,K (CH,), SO,NH SO,K	-SO _f (CH ₂) ₈ -SO ₂ MKSO ₂ -	—SO ₂ -(CH ₂)3—SO ₂ NKSO ₂ CH ₃	-30-(CH ₂) ₃ -30 ₂ NH-(CH ₂) ₂ -30 ₃ K
	X', X	Σ	ટ	טיי	ű	Ö	n O
·	4	TC II AS	171	172	173	174	175
】本発明に係るフタロシア.	ニンイ	比合	物の用途	40 で用い	られているオ	カラーフィル	ター各種繊

I

エー

【0205】本発明に係るフタロシアニン化合物の用途は、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体提像表子

で用いられているカラーフィルター各種繊維の染色のた めの染色液にも適用できる。

【0206】本発明の化合物は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用することができる。また、本発明の化合物は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用する事が出来る。

記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に 【0207】 [インクジェット用インク] 次いで、本発好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、 明のインクジェット用インクについて説明する。インク 米国特許 4808501 号、特開平6-35182 号な ジェット用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フ どに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子 50 タロシアニン化合物を溶解及び/又は分散させることに

よって作製することができる。好ましくは、水性媒体を 用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本 発明の効果を害しない範囲内において含有される。その 他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、 褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、 防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡 剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレー ト剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加 剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加す る。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分 10 散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調 製時に油相または水相に添加してもよい。

【0208】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用 いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用 インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で 好適に使用される。

【0209】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い 水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレ ングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリ コール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、 ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジ オール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレン グリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパ ン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコー ルモノメチル (又はエチル) エーテル、ジエチレングリ コールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレ ングリコールモノエチル (又はプチル) エーテル等の多 価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリド ン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素 30 環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホ レン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタ ノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられ る。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等 の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止 剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。こ れらの乾燥防止剤はインク中に10~50重量%含有す ることが好ましい。

【0210】浸透促進剤は、インクジェット用インクを 紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透 40 促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノ ール,ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテ ル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウ リル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン **住界面活性剤等を用いることができる。これらはインク** 中に5~30重量%含有すれば通常充分な効果があり、 印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添 加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0211】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させ る目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58 50 0mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下

-185677号公報、同61-190537号公報、 特開平2-782号公報、同5-197075号公報、 同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾ ール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5 -194483号公報、米国特許第3214463号等 に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-3 0492号公報、同56-21141号公報、特開平1 0-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、 特開平4-298503号公報、同8-53427号公 報、同8-239368号公報、同10-182621 号公報、特表平8-501291号公報等に記載された トリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーN o. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、 ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収 して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いる ことができる。

【0212】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる 目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系 及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。 有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキ シフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノー ル類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン 類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金 属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。よ り具体的にはリサーチディスクロージャーN o. 176 43の第VIIの I ないし J 項、同No. 15162、同 No. 18716の650頁左欄、同No. 36544 の527頁、同No. 307105の872頁、同N o. 15162に引用された特許に記載された化合物や 特開昭62-215272号公報の127頁~137頁 に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含ま れる化合物を使用することができる。

20

【0213】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、 安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、pーヒドロキシ安息香酸エチンにステル、 1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩 等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.0 0重量%使用するのが好ましい。

【0214】 pH調整剤としては前記中和剤(有機塩 基、無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤 はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目 的で、該インクジェット用インクがpH6~10と夏用 に添加するのが好ましく、pH7~10となるように添 加するのがより好ましい。

【0215】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオ ンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発 明のインクジェット用インクの表面張力は25~70m Pa・sが好ましい。さらに25~60mN/mが好ま しい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は3

に調整することがより好ましい。界面活性剤の例として は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベン ゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、 ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル 塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキ シエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面 活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリ オキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエ チレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポ リオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキ 10 シエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステ ル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマ 一等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチ レン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるS URFYNOLS (AirProducts&Chem icals社)も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチルーN-アルキルアミンオキシドのようなアミン オキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開 昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができ る。

【0216】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系 化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応 じて使用することができる。

【0217】本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体 に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように色 素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体 に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、 同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機 溶媒に溶解した本発明のフタロシアニン化合物を水性媒 体中に分散することが好ましい。本発明のフタロシアニ ン化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、 使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及び それらの使用量は、前記特許に記載されたものを好まし く使用することができる。あるいは、前記アゾ化合物を 固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、 分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置 ンライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、 ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、 アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式 (高圧ホモジナイザー:具体的な市販装置としてはゴー リンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeB EE2000等)を使用することができる。上記のイン クジェット用インクの調製方法については、先述の特許 以外にも特開平5-148436号、同5-29531 2号、同7-97541号、同7-82515号、同7

2000-87539号の各公報に詳細が記載されてい て、本発明のインクジェット用インクの調製にも利用で きる。

【0218】水性媒体は、水を主成分とし、所望によ り、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることが できる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イ ソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec ーブタノール、tーブタノール、ペンタノール、ヘキサ ノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、 多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエ チレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチ レングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレン グリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリ コール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセ リン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリ コール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチル エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エ チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングル ・ディスクロージャー N_0 . 308119(1989年) 20 コールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエー テル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプ ロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレン グリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジ アセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルア セテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチ レングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例え ば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタ 30 ノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エ チルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモル ホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ト リエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメ チルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例え ば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、 N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシ ド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピ ロリドン、N-ビニルー2-ピロリドン、2-オキサゾ リドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ア としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、イ 40 セトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和 性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

> 【0219】本発明のインクジェット用インク100重 量部中は、フタロシアニン化合物を 0. 2 重量部以上 1 0 重量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のイ ンクジェット用インクには、フタロシアニン化合物とと もに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色 剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記した 範囲となっているのが好ましい。

【0220】本発明のインクジェット用インクは、単色 - 1 1 8 5 8 4 号、特開平 1 1 - 2 8 6 6 3 7 号、特願 50 の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いる

ことができる。フルカラー画像を形成するために、マゼ ンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調 インクを用いることができ、また、色調を整えるため に、更にブラック色調インクを用いてもよい。これらの インクには、本発明に係るフタロシアニン化合物のほか に他の色材(染料や顔料)をも用いて画像再現性能を向上 させることができる。

【0221】本発明のフタロシアニン化合物とともに、 適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用す る事が出来る。例えばカップリング成分(以降カプラー 10 樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、 成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニ リン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、 開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールも しくはヘテリルアゾ染料:例えばカプラー成分として開 鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染 料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール 染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、 アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあ り、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニト ロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料 20 等を挙げることができる。

【0222】適用できるマゼンタ染料としては、任意の ものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分として フェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有する アリールもしくはヘテリルアゾ染料:例えばカプラー成 分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを 有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染料、スチ リル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノ ール染料などのようなメチン染料;ジフェニルメタン染 料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのよ 30 000-268952号、同2000-299465 うなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラ キノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例 えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げ ることができる。

【0223】適用できるシアン染料としては、任意のも のを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフ ェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するア リールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー成分 としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾー ルのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料;シ 40 アニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料など のようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリ フェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカル ボニウム染料;フクロシアニン染料;アントラキノン染 料: インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることが できる。

【0224】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解 離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈す るものであっても良く、その場合のカウンターカチオン はアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオ 50 ンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平

ンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム 塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそ れらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよ い。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスア ゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体 を挙げることができる。

【0225】[インクジェット記録方法]本発明のイン クジェット記録方法は、前記インクジェット用インクに エネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、 同8-27693号公報、同2-276670号公報、 同7-276789号公報、同9-323475号公 報、特開昭62-238783号公報、特開平10-1 53989号公報、同10-217473号公報、同1 0-235995号公報、同10-337947号公 報、同10-217597号公報、同10-33794 7号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フ ィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器 等に画像を形成する。

【0226】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与 えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化 合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に 付与する時期については、着色剤を付与する前であって も、後であっても、また同時であってもよく、したがっ て添加する場所も受像紙中であっても、インク中であっ てもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物と して使用しても良い。具体的には、特願2000-36 3090号、同2000-315231号、同2000 -354380号、同2000-343944号、同2 号、同2000-297365号に記載された方法を好 ましく用いることが出きる。

【0227】以下に、本発明のインクを用いてインクジ ェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フ ィルムについて説明する。心録紙及び記録フィルムにお ける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、G P, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP, CG P等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、 必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、 定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、 長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの 等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プ ラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支 持体の厚みは10~250 um、坪量は10~250 g /m2が望ましい。支持体には、そのままインク受容層 及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリ ビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層 を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて もよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレ

坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、 両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリス チレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及び それらのコポリマー) でラミネートした紙及びプラスチ ックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィ ン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛)又 は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化 ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0228】支持体上に設けられるインク受容層には、 顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白 10 色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シ リカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カル シウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼ オライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタ ン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系 ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミ ン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含 有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好まし く、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適で 20 ある。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られ る無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸の いずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用するこ とが望ましい。

【0229】インク受容層に含有される水性バインダー としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリ ビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カ ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒド ロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリ アルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導 30 体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、 アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられ る。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用し て用いることができる。本発明においては、これらの中 でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビ ニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の 耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び 水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界 面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0230】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動 40 化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー 媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤について は、特開昭48-28325号、同54-74430 号、同54-124726号、同55-22766号、 周55 142339号、同60-23850号。同6 0-23851号、同60-23852号、同60-2 3853号、同60-57836号、同60-6064 3号、同60-118834号、同60-122940 号、同60-122941号、同60-122942

号の各公報、米国特許2484430号、同25485 64号、同3148061号、同3309690号、同 4115124号、同4124386号、同41938 00号、同4273853号、同4282305号、同 4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマ ー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。 同公報記 載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得 られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0231】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、 これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望まし い。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリ アミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリ アミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロラ イド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダル シリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特に ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適であ る。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の 全固形分に対して1~15重量%が好ましく、特に3~ 10 重量%であることが好ましい。

【0232】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜 鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系 やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ る。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0233】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、 スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。 界面活性剤については、特開昭62-173463号、 同62-183457号の各公報に記載がある。界面活 性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有 機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有 機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイ ル状フッ素系化合物(例えば、フッ素油)及び固体状フ ッ素化合物樹脂 (例えば、四フッ化エチレン樹脂) が含 まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994 号、同62-135826号の各公報に記載がある。そ の他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料 分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、 p H調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、イ ンク受容層は1層でも2層でもよい。

【0234】記録紙及び記録フィルムには、バックコー ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げ られる。バックコート層に含有される白色顔料として は、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウ ム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サ チンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カ ルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロ 号、同60-235134号、特開平1-161236 50 イダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水

68

酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、 加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシ ウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメ ント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレ ン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有 機顔料等が挙げられる。

【0235】バックコート層に含有される水性バインダ ーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレ ン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シ ン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチル セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニル ピロリドン等の水溶性髙分子、スチレンブタジエンラテ ックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が 挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分 としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐 剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0236】インクジェット記録紙及び記録フィルムの 構成層 (バックコート層を含む) には、ポリマーラテッ クスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安 20 定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のよう な膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックス については、特開昭62-245258号、同62-1 316648号、同62-110066号の各公報に記 載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリ マーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひ*

*び割れやカールを防止することができる。また、ガラス 転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に 添加しても、カールを防止することができる。

【0237】本発明のインクはインクジェットの記録方 式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用 してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振 動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パル ス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射し て、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジ ラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオ 10 ェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じ た圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用い られる。インクジェット記録方式には、フォトインクと 称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方 式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用 いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方 式が含まれる。

[0238]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明 はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0239】 [実施例1] 下記の成分に脱イオン水を加 え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1 時間撹拌した。その後KOH 10mol/LにてpH =9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過 しシアン用インク液Aを調製した。

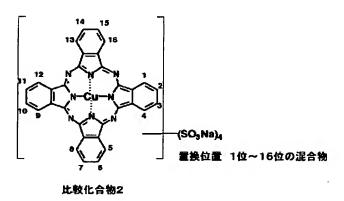
[0240]

インク液Aの組成:

本発明のフタロシアニン化合物(101) 20.0g ジエチレングリコール 20g グリセリン 120g 230g シ゛エチレンク゛リコールモノフ゛チルエーテル 2-ピロリドン 80g トリエタノールアミン 17.9g 0.06g ベンゾトリアゾール サーフィノールTG 8.5g PROXEL XL2 1.8g

【0241】フタロシアニン化合物を、下記表-11に 示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様に して、インク液B~Gを作製した。 この際に、比較用 のインク液として、以下の化合物を用いてインク液10 40 1,102,103,104を作成した。 [0242]

【化16】



[0243]

【化17】

比較化含物3

比較化合物4

【0244】染料を変更する場合は、添加量がインク液 Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以 30 ○:a*、b*ともに好ましい領域 上併用する場合は等モルずつ使用した。

【0245】(画像記録及び評価)以上の各実施例(イ ンク液A~G)及び比較例(インク液101~104) のインクジェット用インクについて、下記評価を行っ た。その結果を表-11に示した。なお、表-11にお いて、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光 性」は、各インクジェット用インクを、インクジェット プリンター (EPSON (株) 社製: PM-700C) でフォト光沢紙 (EPSON社製PM写真紙〈光沢〉 (K 価したものである。

【0246】<色調>前記フォト光沢紙に形成した画像 の390~730 n m 領域のインターバル10 n m によ る反射スペクトルを測定し、これをCIE(国際照明季 員会) L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b* を算出した。JNC(社団法人日本印刷産業機械工業 会) の JAPAN Color の標準シアンのカラー サンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記の ように定義した。

【0247】好ましいa*:-35.9以上0以下、

好ましいb*:-50.4以上0以下

△: a * 、b * の一方のみ好ましい領域

×: a *、b *のいずれも好ましい領域外

【0248】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した 画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調 を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両 画像間の差が大きい場合をB (不良) として、二段階で 評価した。

【0249】 <耐水性>前記画像を形成したフォト光沢 紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸 A420PSK、EPSON) に画像を記録した後で評 40 演し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが 無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多 いものをCとして、三段階で評価した。

> 【0250】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢 紙に、ウェザーメーター (アトラス・ウエザー・オー・ メーターC. I65、アトラス社(米国イリノイ州) 製) を用いて、キセノン光 (850001x) を7日間 照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X -Rite310TR) を用いて測定し、色素残存率として 評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.

50 0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70

74

%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全て の濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価し た。

【0251】 <暗熱保存性>前記画像を形成したフォト 光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で7日間試料を 保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 3 10TR) を用いて測定し、色素残存率として評価し た。色素残存率について反射濃度が1,1.5,2の3 点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以 上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃 10 度で90%未満の場合をCとした。

【0252】<オゾンガス耐性>シーメンス型オゾナイ ザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV 交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が0. 5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内 に、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃 度が 0.5 ± 0.1 p p m、室温、暗所に設定されたボ ックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像 濃度を反射濃度計 (X-Rite 3 1 0 T R) を用いて測定 し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度 は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス 内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモ ニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定し た。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を A、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70% 未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0253】<分光吸収性>本発明のフタロシアニン化 合物を一定量(分子量に換算)秤量して、蒸留水で希釈 して目的吸光度内(吸光度 a 及び吸光度 b のいずれか大 釈した後下記の測定条件で分光光度計により分析を実施 した。実施例に用いたフタロシアニン化合物の測定結果 を、表一11に示す。

(測定条件)

使用装置:島津自記分光光度計UV-260

セル:石英セル、光路長10mm;

測定温度:20℃;

希釈液 :蒸留水 (pH=7.0)

【0254】表1に示したインク液A~Gに使用した本 発明のフタロシアニン化合物の例示化合物101、10 5、108、112、131、132、133及び比較 化合物1~4の水溶液中の分光光度計により求めた分光 吸収曲線を図-2~図-5に示す。測定は、水溶液の最 大吸光度 b が 1. 0 になるように蒸留水で希釈して行っ た。

【0255】図2には、本発明の例示化合物101,1 05及び108の、図3には、例示化合物112, 13 1及び132の、図4には、例示化合物133並びに比 較化合物1及び2の、図5には、比較化合物3及び4 の、それぞれ350~700nmの分光吸収曲線が示し てあり、縦軸は吸光度 (ABS) である。各図の右上欄 外に記した波長は、それぞれの極大吸収波長を示してい る。これらの分光吸収曲線から求めた吸光度比b/a 20 は、表11に示した。

【0256】 <酸化電位>酸化電位の値は、本発明のフ タロシアニン化合物を一定量(分子量に換算)秤量し て、0.1moldm⁻³の過塩素酸テトラプロピルアンモ ニウムを支持電解質として含むN、Nージメチルホルム アミド中 (色素の濃度は 0.001 moldm⁻³) で直流 ポーラログラフィーにより測定した。ポーラログラフィ 装置には、作用極として炭素(GC)電極を、対極とし て回転白金電極を用いて、酸化側(貴側)に掃引して得 た酸化波を直線近似してそのピーク値との交点と残余電 きい値が0.85~1.00の範囲内)に入るように希 30 流値との交点の中点を酸化電位の値(vs SCE)とし た。実施例に用いたフタロシアニン化合物及び比較化合 物の測定結果を、表11に示す。

[0257]

【表11】

心里	化合物程号	フタロジアニン	2	田郊村生	型 外 企业	新が佐	ERRY STATE	成子グ	即8/9	政化地位
		衝換権の位置と数					ŧ.	サ		
インク液A	1 0 1	β¬(‡ (=-4)	0	4	Ą	<	4	4	0.74	-
インク液B	105	β→(t) (t=4)	0	<	4	4	<	<	0.68	
インク液の	108	β→th (n−4)	0	Y	~	4	Ķ	*	0. 77	1 1 2
インク権D	112	β-tb (r=4)	0	Ą	٧	4	4	<	0.69	1. 17
インク液圧	131	β−t± (r=4)	0	A	4	A	4	<	0.54	2.3
インク液ド	132	B→fit (r=4)	0	A	4	4	4	4	0. 67	1.28
インク液の	133	β−f± (m4)	0	∢	4	4	A	<	0.54	288
インク液101	td的t合物1	α, β-撒 (=4, 3, 2)	٥	В	В	m	4	υ	1.05	0. 75
インク液102	比較化合物 2	α, β-湿合 (μ-4)	٥	Ю	£	В	∢	υ	1. 00	0.80
インク海103	比較化合物 3	α-(t) (σ-4)	٥	Ą	A	В	∢	υ	1.97	1. 10
インク液104	比似哈纳 4	β(‡ (o=4)	0	4	В	В	∢	υ	0.86	0.83

【0258】表-11から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるもの40得られた。であった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れることは明らかである。 の環境試験

【0259】 [実施例2] 実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

オト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1 と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が 得られた。

【0261】 [実施例4] 実施例1の試験方法を、下記の環境試験方法に変更した以外は、実施例1と同じ操作を用いて試験を行なった。すなわち、自動車の排気ガスなどの酸化性ガスと太陽光の照射を受ける屋外環境をシミュレートした酸化性ガス耐性試験方法として、 H. Iwano, et al; Journal of Imaging Science and Technology, 38巻、140-142(1944)に記載の相対湿度80%、過酸化水素濃度120ppm、蛍光灯照射チャンバーを用いた酸化耐性試験方法を用いて試験した。試験の結果は、実施例1と同様の結果であった。

[0262]

【発明の効果】本発明によれば、1) 色再現性に優れた 吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性 ガスに対して十分な堅牢性を有するフタロシアニン化合 物を含有する着色組成物を提供し、2) 該着色組成物を 適用したインクジェットなどの印刷用のインク組成物

〈特にインクジェット用インク〉、感熱転写型画像形成 材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LC D、PDPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成 物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物 10 1及び2の分光吸収曲線図である。 を提供し、3) 光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガ スに対して画像記録物の堅牢化を向上させる方法を提供

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フタロシアニン化合物の吸光度比 b/aを説 明するための分光吸収曲線図である。

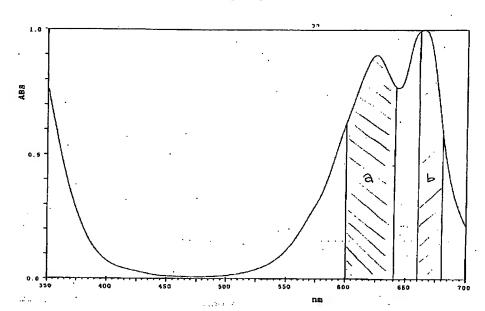
【図2】 本発明の例示化合物101,105及び10 8の分光吸収曲線図である。

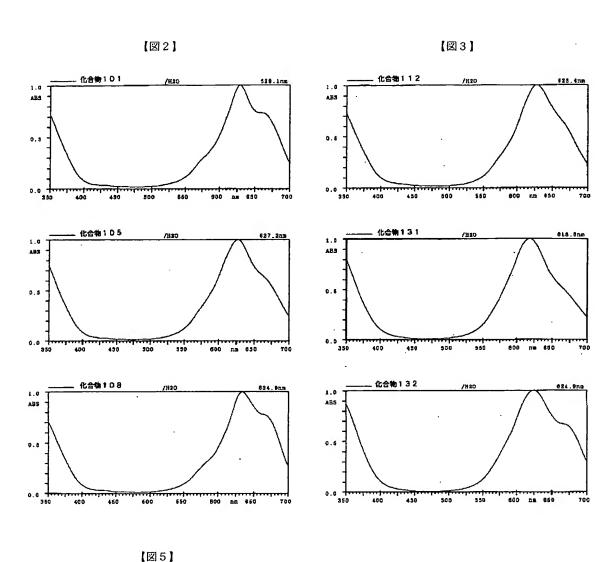
【図3】 本発明の例示化合物112,131及び13 2の分光吸収曲線図である。

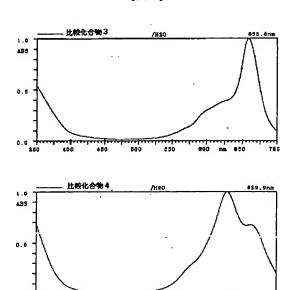
【図4】 本発明の例示化合物133並びに比較化合物

【図5】 比較化合物3及び4の分光吸収曲線図であ る。

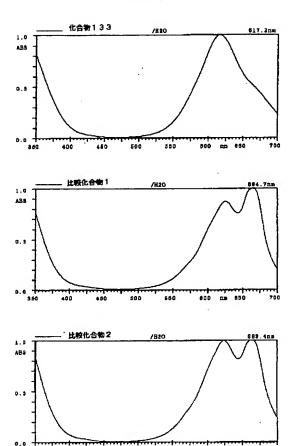
【図1】











フロントページの続き

(72)発明者 矢吹 嘉治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内 Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H025 AA10 AA11 AB13 CC12

2H086 BA56 BA60

4J039 BC60 BE06 CA03 EA16 EA34

GA24